# Über einige Derivate

der

# Paratoluylsäure

und des

# Paraxylols.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

## Erlangung der Doctorwürde

bei der

**hohen philosophischen Fakultät**

der

k. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

**Adolf Croninger**

aus Uffenheim.

---

**München, 1888.**

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

# Über einige Derivate

der

# Paratoluylsäure

und des

# Paraxylols.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

## Erlangung der Doctorwürde

bei der

**hohen philosophischen Fakultät**

der

k. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

**Adolf Croninger**

aus Uffenheim.

---

**München, 1888.**

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

*Meinen theuren Eltern*

*in Dankbarkeit*

*gewidmet.*

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. von Baeyer, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstand, für seinen mir so reichlich erteilten Rat und Beistand meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548316_0243

# Einleitung.

Bekanntlich hat Herr Professor v Baeyer gezeigt, dass der von Hermann aus Succinylobernsteinsäureäther durch Einwirkung von Brom gewonnene Chinodihydrodicarbonsäureäther als Paradioxyterephtalsäureäther aufzufassen ist. Ferner hat er bewiesen, dass letzterer Körper beim Kochen mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung in Succinylobernsteinsäureäther übergeht. Es wäre nun sehr interessant zu ermitteln, ob diese Umwandlung der hier in der Parastellung befindlichen Hydroxylgruppen auch erfolgt, wenn diese in der Metastellung zu einander stehen. Zu diesem Zwecke wurde vorliegende Arbeit unternommen, deren Ziel es war, einen Metadioxyterephtalsäureäther synthetisch darzustellen, um diesen dann auf seine Überführung in einen Succinylobernsteinsäureäther zu prüfen.

Wenn es nun auch leider nicht gelungen ist, das erstrebte Ziel zu erreichen, so hat doch die Arbeit mehrere interessante Körper geliefert, Derivate der Paratoluylsäure und Terephtalsäure, von denen bisher nur sehr wenige bekannt waren.

Es sei hier kurz der Gang der Arbeit skizzirt. Als Ausgangsmaterial diente das Paratoluidin. Dasselbe wurde zunächst nach der Sandmeyer'schen Methode in Paratoluylsäure übergeführt. Dieselbe wurde mit Salpeterschwefelsäure nitrirt, wo-

durch eine Dinitroparatoluylsäure erhalten wurde, bei der die beiden Nitrogruppen in der Metastellung zu einander stehen. Die Dinitrotoluylsäure wurde nun mit Chamäleonlösung zur Metadinitroterephtalsäure oxydirt und diese zu einer Diamidoterephtalsäure reduzirt. Letztere jedoch mittelst salpetriger Säure in eine Dioxyterephtalsäure überzuführen gelang nicht.

Es wurde nun ein anderer Weg eingeschlagen, indem die Dinitrotoluylsäure mittelst Schwefelammonium in eine Nitroamidotoluylsäure verwandelt wurde. Dieselbe wurde diazotirt und durch Kochen mit Wasser in eine Nitrooxytoluylsäure übergeführt. In derselben wurde die Nitrogruppe mit Zinn und Salzsäure reduzirt und aus dem erhaltenen salzsauren Salz der Nitroamidotoluylsäure durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure, Diazotirung und Kochen mit Wasser die Metadioxyparatoluylsäure dargestellt.

Die Ausbeute war jedoch so gering, dass von einer Oxydation zu einer Dioxyterephtalsäure Abstand genommen werden musste.

Es möge hier eine kurze Zusammenstellung der bei dieser Arbeit erhaltenen, bisher unbekannten Körper folgen.

Diamidotoluylsäure.

Acetylverbindung derselben.

Diamidotoluol.

Durch seine Reactionen mit salpetriger Säure und Diazobenzolchlorid erwies sich dasselbe als ein Metaderivat, was somit auch für alle von der Dinitrotoluylsäure abgeleiteten Körper gilt.

Salzsaures Salz und Acetylverbindung des Diamidotoluols; Dinitroterephtalsäure; Diamidoterephtalsäure; Nitroamidotoluylsäure; Acetylverbindung derselben; Nitrooxytoluylsäure; Amidooxytoluylsäure; Dioxytoluylsäure;

Endlich wurde noch aus dem Paraxylol nach Ueberführung in Nitroxylenol beide Isomere des Dinitroxylenols dargestellt.

# Experimenteller Teil.

Paratoluylsäure wurde zuerst von Noad dargestellt durch zwei- bis dreitägige Destillation von Cymol mit verdünnter Salpetersäure. Dabei entstanden grössere oder geringere Mengen von Nitrotoluylsäure, die nur mühsam und unvollständig entfernt werden konnten. In ähnlicher Weise erhielt sie Beilstein durch mehrtägiges Erhitzen von Xylol mit verdünnter Salpetersäure. Auch hier trat eine Nitrotoluylsäure auf, deren Trennung erfolgte, indem das Gemenge der Säuren in Ammoniak gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung die Nitrotoluylsäure in eine Amidotoluylsäure übergeführt wurde. Durch überschüssige Salzsäure wurde die Paratoluylsäure gefällt, während das salzsaure Salz der Amidotoluylsäure in Lösung blieb.

Ferner wurde die Toluylsäure von Kekulé aus Bromtoluol durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure dargestellt; derselbe hat sie später noch aus Cymol mit verdünnter Salpetersäure gewonnen, wobei er constatierte, dass sowohl hier als auch bei der Darstellung aus Xylol Terephtalsäure gebildet wird. Genannte Methoden sind zum Teil mühsam und geben erst nach umständlichen Reinigungsprozessen befriedigende Resultate. Eine neue und bequeme Methode zur Darstellung der

Toluylsäure bildete die Sandmeyer'sche Reaction, wodurch sofort eine Säure von grösster Reinheit erhalten wurde, und alle sonst notwendigen Trennungen überflüssig wurden.

Die Ausgangssubstanz, das Paratoluidin wurde zunächst von etwa anhaftendem Orthotoluidin durch Abpressen befreit und dann aus Ligroin umkrystallisirt. Es wurde so in schönen weissen Tafeln krystallisirt erhalten, die den richtigen Schmelzpunkt 45° zeigten. Es kamen auf einmal 75 gr Paratoluidin zur Verarbeitung, welche zunächst in das Paratolunitril übergeführt wurden. Bei der Destillation mit Wasserdampf erstarrte der grössere Teil des Nitrils zu einer weissgelben Masse, der Rest wurde aus dem Destillate mit Äther extrahirt. Nach Verdunsten des Äthers wurde das Nitril destillirt.

Die Verseifung desselben gelingt sowohl mit concentrirter Salzsäure als mit Schwefelsäure. In ersterem Falle ist es nicht nötig, in geschlossenem Rohr auf 200° zu erhitzen, wie Weith angibt [1]). Man erreicht die Verseifung vollkommen, wenn man das Nitril im Kolben mit Rückflusskühler erhitzt. Nach 1—2 Stunden scheidet sich die Säure am Boden und an den Wänden des Kolbens ab, bei noch etwas längerem Erhitzen scheidet sich fast die gesammte Menge der gebildeten Säure ab, so dass durch Wasserzusatz nur noch geringe Mengen gefällt werden. Bequemer gelingt die Verseifung mit concentrirter Schwefelsäure, die mit dem halben Volumen Wasser verdünnt ist. Man erhält die Temperatur auf dem Ölbade zwischen 140—150° während 1½ Stunden, bei kürzerem Erhitzen erhält man geringere Ausbeute, da ein Teil des Nitrils dabei nur in das Amid übergeführt wird.

Beim Erhitzen über 150° tritt leicht teilweise Verkohlung der Substanz ein. Die mit Wasser ausgefällte rohe Säure wurde in Ammoniak gelöst und aus der Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt. Man erhält sie so als eine weisse, flockige Masse, die nahezu schon ganz rein ist. Zur vollständigen Reinigung

[1]) Ber 6, 422.

wurde sie aus siedendem Wasser umkrystallisirt, bei langsamem Erkalten erhält man sie so in weissen Nadeln, die den Schmelzpunkt 178 179° zeigen, wie ihn auch Kekulé angibt, während Fischli für die destillirte Säure ihn bei 180° fand [1]). Paratoluylsäure ist leicht löslich in Alkohol, Äther, mit Wasserdämpfen ist sie destillirbar.

## Dinitroparatoluylsäure.

Die Überführung der Toluylsäure in Dinitrotoluylsäure geschah nach dem Verfahren von Brückner [2]), indem die Säure mit gleichem Volumen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit erhitzt wurde. Trägt man das Säuregemisch in Wasser ein, so scheidet sich, wenn man grössere Mengen von Toluylsäure in Reaktion genommen hat, der grösste Teil der gebildeten Dinitrosäure als gelblichweisses Pulver ab, während ein kleinerer Teil in Lösung bleibt, woraus er leicht durch Extraction mit Äther gewonnen werden kann. Es ist übrigens nicht nötig, Toluylsäure mit dem Säuregemische zu erhitzen, es genügt zur Überführung in Dinitrotoluylsäure, wie ich später gefunden habe, wenn man Toluylsäure in Salpeterschwefelsäure, ohne Erwärmung zu vermeiden, einträgt und damit unter öfterem Umschütteln einige Zeit in Berührung lässt. Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser bei langsamem Abkühlen in langen, gut ausgebildeten, fast farblosen Nadeln, die einen Stich in's Gelbliche haben. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, besser in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 157 158°, wie ihn auch Brückner gefunden hat. Unter Wasser erhitzt, schmilzt sie schon unter 100°. Die Ausbeute betrug 70% der theoretischen Menge. Die in dem verdünnten Salpeterschwefelsäuregemisch in Lösung gebliebene Dinitrotoluylsäure kann wie schon angegeben mit Äther extrahirt werden. Auffallend verhält sich diese

[1]) Ber 12, 615.

[2]) Ber 8, 1678.

ätherische Lösung beim Stehen an der Luft. Schon nach einiger Zeit beginnt eine Entwicklung roter Dämpfe, es tritt Selbsterwärmung ein, die sich immer mehr steigert, zuletzt entweichen ganze Ströme von roten Dämpfen, und Zersetzung tritt ein. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung unter Verwendung eines Steigrohres und bei gelinder Wärme ist eine Zersetzung nicht zu befürchten. Doch zeigt die so erhaltene Säure nicht die Reinheit wie die beim Ausfällen mit Wasser erhaltene, erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man sie von der nahezu weissen Farbe und dem Schmelzpunkte jener.

Beim Umkrystallisiren der Dinitrotoluylsäure zeigten sich neben den Nadeln auch Blättchenkrystalle, zwischen deren Schmelzpunkten einmal eine Differenz von 4° beobachtet wurde. Obwohl nun Brückner keine Isomeren beobachtet hatte, schien es jedoch geraten, die Säure daraufhin näher zu untersuchen, da es ja für die ganze Arbeit von grösster Bedeutung war, eine reine Metadinitrotoluylsäure zu erhalten.

Sie wurde deshalb in ihren Metylester übergeführt. Die Säure wurde in wenig Metylalkohol gelöst und in die Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Nach vollendeter Reaction wurde der Alkohol abgedampft, alsbald erstarrte der gebildete Aether nach einigem Umschütteln zu einer voluminösen, weissen Masse, so dass es nicht nötig war, ihn mit Wasser auszufällen. Um ihn von etwa unverändert gebliebener Säure zu trennen, wurde er zuerst mit etwas Wasser gewaschen, in Aether gelöst und mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt.

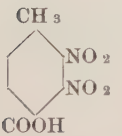
Aus Aether krystallisirt der Metyläther der Dinitrotoluylsäure in prachtvollen, grossen, farblosen Prismen. Auch unter dem Mikroskope erwies sich derselbe als einheitliche Substanz. Erste und zweite Krystallisation zeigten übereinstimmend den Schmelzpunkt 88—89°. In kaltem Wasser ist er wenig löslich, ziemlich leicht in heissem, sehr leicht in Aether. Zur Verseifung des Metyläthers wurde derselbe in Eisessig gelöst, Salzsäure zugegeben bis zur eintretenden Trübung und auf

dem Wasserbade 1—2 Stunden erwärmt unter zeitweiliger Erneuerung der Salzsäure. Dann wurde Essigsäure und Salzsäure abgedampft, im Rückstande verblieb Dinitrotoluylsäure. Nach anderer Weise wurde die Lösung nach vollendetem Prozesse mit Aether extrahirt, derselbe verdampft und die Säure aus der Essigsäurelösung mit Wasser gefällt. Um dieselbe von etwa nicht verseiftem Aether zu trennen, wurde sie in kohlensaurem Natron gelöst und daraus mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die Verseifung war indess eine vollständige gewesen.

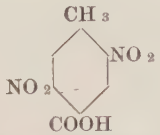
Die so erhaltene Dinitroparatoluylsäure wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei langsamem Erkalten der Lösung krystallisirten weisse, glänzende, büschelförmig angeordnete Nadeln aus, die den früher schon beobachteten Schmelzpunkt 157°—158° zeigten. Bei 24 stündigem Stehen unter Wasser zerfallen die Nadeln in ein Pulver.

Durch die Einheitlichkeit der Krystalle des Metyläthers der Dinitroparatoluylsäure, die Uebereinstimmung des Schmelzpunktes der 1. und 2. Krystallisation desselben, der aus dem Aether erhaltenen Säure mit dem der ursprünglich dargestellten war somit konstatirt, dass bei dem Nitrirungsprozesse keine Isomeren entstehen. Es blieb nun noch die Frage nach der Stellung der beiden Nitrogruppen im Benzolkerne zu lösen, der Brücker in seiner Arbeit überhaupt nicht näher getreten ist.

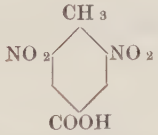
I



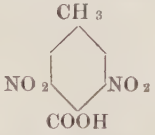

II




III




IV

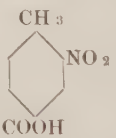



Es sind diese 4 Fälle theoretisch möglich, wie sich die beiden Nitrogruppen im Benzolkerne verteilen könnten, von denen Schema III von vornherein die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hatte: eine symmetrische Stellung zur Metylgruppe. Der Gang der Untersuchung behufs Feststellung der Constitution war folgender: Ueberführung in eine Diamidotoluylsäure,

Abspaltung der Carboxylgruppe, um zu einem Toluylendiamin zu gelangen, bei dem die gegenseitige Stellung der Amidgruppen leicht zu ermitteln ist. Bei einem Ortho- wie Paradiamin war die Stellung der Amidgruppen nur eindeutig, dagegen bei einem Metaderivate waren zwei Fälle möglich, eine symmetrische Stellung zur Metyl- oder zur Carboxylgruppe. Nachdem, wie später beschrieben werden soll, für die beiden Amidgruppen die Metastellung nachgewiesen war, erübrigte es noch, die Stellung einer Amid- bez. Nitrogruppe zum Metyl zu bestimmen. Dies konnte auf zweierlei Weise geschehen, durch partielle Reduktion der Dinitrotoluylsäure zu einer Nitroamidosäure, Diazotirung derselben und Ersetzung der Diazogruppe durch Wasserstoff und Vergleichung der so entstehenden Nitrotoluylsäure mit den bisher bekannten, von denen die Benzoltheorie nur zwei verschiedene zulässt. Oder man konnte den entgegengesetzten Weg einschlagen, von einer bekannten Mononitrotoluylsäure ausgehend die Darstellung der Dinitrosäure zu versuchen. Letztere Methode führte am schnellsten zum Ziele.

Wenn man Paratoluylsäure mit rauchender Salpetersäure, worin sie sich leicht auflöst, einige Zeit erwärmt, so scheidet sich beim Erkalten fast die ganze gebildete Menge der Mononitrotoluylsäure in schönen, glänzenden Krystallen ab. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in langen, nahezu farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 188°—189°.

Diese Säure wurde zuerst von Arenhs dargestellt, später von Fittig und Ramsay.[1]) Derselben kommt nach Beilstein folgende Constitution zu:




Erwärmt man diese Säure mit gleichen Teilen Salpeter- und Schwefelsäure einige Zeit, so wird beim Verdünnen der

[1]) Ann. 186, 251.

Lösung mit Wasser eine Säure ausgefällt, die aus heissem Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt 157—158° zeigt. Durch Uebereinstimmung in ihren Reaktionen, Schmelzpunkt, Krystallform mit der direkt aus Toluylsäure dargestellten Dinitrosäure erweist sie sich als mit derselben identisch. Es ist damit bewiesen, dass den beiden Nitrogruppen die symmetrische Stellung zur Metylgruppe zukommt, da ja dieselben unter sich die Metastellung inne haben.

## Metadiamidoparatoluylsäure.

Die Reduktion der Dinitrotoluylsäure zu einer Diamidotoluylsäure kann auf zweierlei Weise bewerkstelligt werden, durch Schwefelammonium und durch Zinn und Salzsäure, auf welch letzterem Wege im Ganzen ein reineres Product erhalten wird. Dinitrotoluylsäure wird in überschüssigem Ammoniak gelöst und in die rotgefärbte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei sich dieselbe von selbst erwärmt. Nach genügend langem Einleiten, wozu einige Stunden erforderlich sind, wird zunächst von ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt, das Schwefelammonium auf dem Wasserbade verjagt, nötigenfalls bei starker Einengung das Ammoniumsalz durch heisses Wasser wieder völlig in Lösung gebracht und dann vorsichtig mit Essigsäure bis zur schwachsauren Reaction daraus die freie Diamidosäure gefällt. Man muss Essigsäure langsam und unter Umschütteln zugeben, bei zu raschem Zusatze fällt nicht die ganze Menge der Diamidotoluylsäure aus, die dann durch Extraction mit Äther überhaupt nicht und durch Eindampfen der Lösung nur in unreinem Zustande noch gewonnen werden kann. Die Diamidosäure wird als hellbrauner Niederschlag gefällt, dessen Färbung zum Teil wohl auf Beimengung von Schwefel beruht.

Nach dem Abfiltriren und dem Auswaschen wurde die Diamidotoluylsäure mit Tierkohle aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Man erhält sie so in reinem Zustande in

feinen Nadeln von weisser Farbe. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 212°. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leicht in heissem Wasser und warmem Alkohol. In Äther ist sie unlöslich, kaum löslich in kaltem Benzol. Barythydrat, essigsaures Blei geben mit der wässerigen Lösung keine Fällung. Eisenchlorid erzeugt darin eine tiefrote Färbung. Essigsaures Kupfer gibt damit einen voluminösen grünen Niederschlag, Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, der sich rasch absetzt. Die wässerige Lösung der Diamidotoluylsäure zeigt schwach saure Reaction; beim Stehen an der Luft färbt sich dieselbe nach längerer Zeit braun, ebenso beim Eindampfen, nach einigen Tagen tritt vollständige Zersetzung unter Schwarzfärbung ein. Die Metadiamidotoluylsäure ist in so vielen Stücken der symmetrischen Diamidobenzoesäure, welche Griess[1]) zuerst dargestellt hat, ähnlich, dass es sich verlohnt, einige Vergleichspunkte hervorzuheben. Beide krystallisiren in zarten Nadeln von fast weisser Farbe, sind leicht löslich in heissem Wasser, zeigen saure Reaction, in wässeriger Lösung zersetzen sie sich allmählich an der Luft, beim Bestimmen des Schmelzpunktes im Capillarröhrchen zersetzen sie sich unter Schwärzung. Ein bemerkenswerter Unterschied besteht nur in der Löslichkeit in Aether. Während die Diamidobenzoesäure darin leicht löslich ist, ist die Diamidotoluylsäure darin unlöslich. Letztere bildet ähnlich anderen Amidosäuren Salze mit Basen und Säuren. Ihr salzsaures Salz krystallisirt aus Wasser in gut ausgebildeten Nadeln; es ist auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich.

0,1644 gr angewandte Substanz lieferten:

0,35 gr $CO_2$ 0,0954 gr $H_2O$

| Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2$ | Gefunden |
|---|---|
| 57,83% C | 58,06% C |
| 6,03% H | 6,44% H |

0,1965 gr angewandte Substanz lieferten:

[1]) Ann. 154, 328.

29 Ccm Stickstoff bei 7 % C und 704 mm Barometerstand.

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 16,87 % N | 16,57 % N |

Die Reduktion der Dinitrotoluylsäure zur Diamidotoluylsäure erfolgt auch mit Zinn und Salzsäure. Man versetzt die Dinitrosäure mit nicht zu viel concentrirter Salzsäure und trägt in das Gemenge allmählich die berechnete Menge Zinn ein, wobei man Anfang und Ende des Prozesses durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Das Zinndoppelsalz wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das ausgeschiedene Schwefelzinn abfiltrirt und das farblose Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, was man zweckmässig im Schwefelwasserstoffstrom vornimmt, da sich sonst die Lösung allmählich bräunt. Die freie Säure wird dann mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaction ausgefällt, unter Ansäuerung mit etwas Essigsäure, wenn zuviel Ammoniak zugesetzt wurde. Nach Umkrystallisiren mit Tierkohle aus heissem Wasser erhält man sie in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 211—212°, wie früher angegeben. Zur weiteren Charakterisirung der Diamidotoluylsäure wurde ihre Acetylverbindung

$$C_6H_2\,(NH\cdot CO\,CH_3)_2\,(CH_3)\,(COOH)$$

dargestellt.

Wenn man wenig Essigsäureanhydrid zur Diamidotoluylsäure gibt, erwärmt sich das Gemenge ziemlich stark und erstarrt nach einigem Umschütteln zu einer weissen Masse. Es wirkt also Essigsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Säure ein. Um jedoch sicher zu gehen, dass auch beide Amidgruppen acetylirt werden, wird mit noch etwas Essigsäureanhydrid einige Zeit erwärmt. Der Ueberschuss desselben wird durch 1—2 maliges Abdampfen mit Alkohol entfernt. Die Acetylverbindung ist unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heissem Wasser und verdünntem Alkohol, leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Äther.

Aus heissem Eisessig krystallisirt sie bei langsamem Erkalten in büschelförmig angeordneten, weissen Nadeln, bei raschem Erkalten in Blättchen. Sie schmilzt noch nicht bei 300°.

0,2860 gr Substanz lieferten

29,5 Ccm N bei 11° C und 714 mm Barometerstand

| Berechnet lür $C_{12}$ $H_{14}$ $N_2$ $O_4$ | Gefunden |
|---|---|
| 11,2% N. | 11,54% N |

Eine Kohlenstoffbestimmung wurde nicht ausgeführt, da der Unterschied an Kohlenstoffgehalt zwischen der Mono- und Diacetylverbindung nur 0,1% beträgt, und die Frage, welche von beiden hier vorliege, auf diese Weise somit nicht entschieden werden kann.

## Metatoluylendiamin.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\NH_2\ (2)\\NH_2\ (6)\end{cases}$$

Die Abspaltung der Carboxylgruppe in der Diamidotoluylsäure erfolgte in der Absicht, in dem so erhaltenen Diamidotuluol die gegenseitige Stellung der Amidgruppen zu bestimmen.

In eine an einem Ende zugeschmolzene Röhre wurde zunächst etwas Calciumhydroxyd gebracht, dann ein Gemisch der Diamidotoluylsäure mit gelöschtem Kalk, darauf noch eine kleine Schicht ungelöschten Kalkes. Beim Destilliren ging zunächst etwas Wasser über, das für sich aufgefangen, dann ein gelblich gefärbtes Öl, das mit wenig Äther extrahirt wurde. Die ätherische Lösung färbt sich beim Verdunsten etwas bräunlich, daraus erhält man das Toluylendiamin nur schwierig in reinem Zustande. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, leichter in heissem Wasser und Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es nach längerer Zeit in hellen, fast weissen Nadeln, die den Schmelzpunkt 101° zeigen. Die wässerige Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft allmählich braun. In Ligroin ist das Toluylendiamin unlöslich. Viel leichter als

dasselbe ist sein salzsaures Salz in reinem Zustande darzustellen. Salzsäure fällt aus wässeriger Lösung dasselbe, ein Überschuss an Salzsäure löst jedoch beim Umschütteln nach einiger Zeit das ausgeschiedene Salz wieder auf. Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser, daraus krystallisirt es in weissen langen Nadeln. Mit demselben wurden verschiedene Reactionen angestellt, um die Stellung der Amidgruppen aufzuklären. Die verdünnte wässerige Lösung desselben wurde mit essigsaurem Natrium im Überschusse versetzt, sodann eine unverdünnte Diazobenzolchloridlösung hinzugegossen. Es entstand sofort ein roter Niederschlag. Derselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löslicher in heissem Wasser. Er stellt wohl unzweifelhaft ein Homologes des Chrysoidins dar. Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natron auf das salzsaure Salz des Diamidotoluols erhält man einen roten Farbstoff, der wohl hauptsächlich aus Triamidoazotoluol bestehen dürfte. Beide Reactionen sind bekanntlich charakteristisch für die Metadiamine, womit also die Metastellung der beiden Amidgruppen bewiesen war.

## Acetylverbindung des Metatoluylendiamins.

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (1)\\ NH\,CO\,CH_3 & (2)\\ NH\,CO\,CH_3 & (6)\end{cases}$$

Das Toluylendiamin wurde selbst nicht analysirt, da es nur schwierig analysenrein zu erhalten ist. Es wurde deshalb seine Acetylverbindung dargestellt, ein sehr gut krystallisirender und beständiger Körper. Zu der aus dem Destillate gewonnenen ätherischen Lösung des Diamins wurde noch vor dem völligen Verdunsten des Äthers Essigsäureanhydrid zugegeben, der Äther vollends verdampft und dann noch einige Zeit erhitzt. Allmählich scheidet sich die Acetylverbindung als weisser Niederschlag aus. Dieselbe ist unlöslich in Äther, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, sehr leicht löslich in siedendem Wasser und heissem Alkohol, woraus

sie in weissen Nadeln krystallisirt, die bei 288°—290° schmelzen.

0,2001 gr Substanz lieferten

0,4675 gr $CO_2$ 0,1309 $H_2O$

| Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2$ | Gefunden |
|---|---|
| 64,08% C | 63,72% C |
| 6,8 % H | 7,26% H |

0,3539 gr Substanz lieferten

41,5 Ccm N bei 8° und 725 mm Barometerstand

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 13,59% N | 13,5% N |

## Dinitroterephtalsäure.

$$C_6H_2\begin{cases}COOH & (1)\\ NO_2 & (2)\\ NO_2 & (6)\\ COOH & (4)\end{cases}$$

Dinitrotoluylsäure wird in überschüssigem kohlensaurem Natron gelöst und zu der auf dem Wasserbade erwärmten Lösung berechnete Menge einer 5% Chamäleonlösung in kleinem Ueberschusse aus einem Tropftrichter unter Umschütteln zufliesen lassen. Die rote Farbe der Chamäleonlösung verschwindet bei dem Eintropfen im Anfange sofort, gegen Ende der Reaction geht die Farbenwandlung nur langsam vor sich. Nach vollendeter Oxydation wird die Lösung mit einigen Tropfen Alkohol entfärbt, das abgeschiedene Manganüberoxyd abfiltrirt und dasselbe, da es gewöhnlich nicht unbeträchtliche Mengen von Säure einzuschliessen pflegt, mit heissem Wasser ausgezogen. Durch Zersetzung des Natronsalzes mit verdünnter Salzsäure erhält man die freie Säure, die in Lösung bleibt. Daraus mit Äther extrahirt, wird sie nach Verdampfen desselben aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie krystallisirt daraus in schönen, hellgelben, sternförmig angeordneten Nadeln.

In kaltem Wasser ist sie mässig löslich, sehr leicht in

siedendem Wasser, Alkohol und Äther. In kaltem und heissem Benzol ist sie sehr schwer löslich. Mit Eisenchlorid gibt ihre wässerige Lösung einen voluminösen, weissgelben Niederschlag, essigsaures Blei erzeugt nur eine Trübung, Barythydrat gibt keinen Niederschlag. Sie schmilzt bei 200°.

0,2159 gr Substanz lieferten

0,298 gr $CO_2$ 0,0378 gr $H_2O$.

| Berechnet für $C_8H_4N_2O_8$ | Gefunden |
|---|---|
| 37,5 % C | 37,65 % C |
| 1,57 % H | 1,94 % H |

0,1217 gr Substanz lieferten

11,5 Ccm N bei 11° C und 719 mm Barometerstand

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 10,94 % N | 10,65 % N |

## Diamidoterephtalsäure.

$$C_6H_2\begin{cases}COOH\ (1)\\NH_2\ (2)\\NH_2\ (6)\\COOH\ (4)\end{cases}$$

Dinitroterephtalsäure kann analog der Dinitrotoluylsäure sowohl mit Schwefelammonium als mit Zinn und Salzsäure reduzirt werden. Dinitroterephtalsäure wird in Ammoniak gelöst und in die Lösung Schwefelwasserstoff längere Zeit eingeleitet. Die anfänglich gelbe Farbe der Lösung geht mit der Zeit in ein immer tiefer werdendes Rot über. Nachdem vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt war, wurde auf dem Wasserbade Schwefelammonium verjagt, das Ammoniumsalz der Diamidoterephtalsäure mit warmem Wasser entzogen und mit Essigsäure die freie Säure gefällt.

Die Fällung mit Essigsäure gelingt nicht immer leicht, man muss langsam und unter öfterem Umrühren ausfällen, bei zu raschem Eintragen fällt unter Umständen kein Niederschlag oder nur geringe Mengen aus.

Man muss auch vermeiden, mit stark verdünnten Lösungen zu arbeiten, da sonst ein grosser Teil der Säure in Lösung bleibt und weder mit Äther noch durch Eindampfen gewonnen werden kann.

Zuweilen empfiehlt es sich, hier wie auch bei der Darstellung der Diamidotoluylsäure, den nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade verbliebenen Rückstand mit verdünnter Salzsäure zu extrahiren und aus dieser Lösung mit Ammoniak zu fällen. Die Fällung gelingt so leichter, nur muss die Zugabe von Ammoniak sehr vorsichtig erfolgen, bis die Lösung noch schwach sauer reagirt, damit nicht durch einen Überschuss von Ammoniak ein Teil der Säure in Lösung bleibt. Die so ausgefällte Säure ist meistens durch beigemengten Schwefel verunreinigt. Erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man sie in feinen, nahezu weissen Nadeln.

Sowohl in Lösung als auch in feuchtem Zustande ist die Diamidoterephtalsäure an der Luft sehr empfindlich. Schon während des Auskrystallisirens, wenn dasselbe aus verdünnten Lösungen geschieht, färben sich die ausgeschiedenen Nadeln, wenn auch ganz unbedeutend, mehr noch während des Absaugens auf dem Filter, während einmal getrocknet die Säure beständig ist. Ihre wässerige Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft nach einiger Zeit, sehr bald beim Eindampfen, was auch durch Einleiten von Kohlensäure nicht verhindert werden kann; bei 24 stündigem Stehen zersetzt sich die wässerige Lösung vollständig unter Schwarzfärbung.

Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure geschieht in ganz gleicher Weise wie bei der Dinitrotoluylsäure. Das Zinndoppelsalz wird durch Wasser als weissrötlicher Niederschlag gefällt. Nach Ausfällung des Zinns in der Wärme mit Schwefelwasserstoff, wird das anfangs farblose Filtrat im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft, aus der concentrirten Lösung wird die freie Säure mit Ammoniak gefällt.

Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, leicht löslich in heissem Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Sie reagirt schwach sauer. Durch Eisenchlorid wird die wässerige Lösung tief dunkelrot gefärbt, essigsaures Kupfer gibt damit einen dunkelgrünen Niederschlag, der in Ammoniak und Salzsäure leicht löslich ist, Queksilberchlorid einen voluminösen weissen Niederschlag. Sie bildet mit Basen und Säuren Salze, das salzsaure und schwefelsaure Salz sind leicht löslich in Wasser.

0,2806 gr. bei 105° getrockneter Substanz lieferten:

0,3725 gr. $CO_2$ 0,0826 $H_2O$

| Berechnet für $C_8H_8N_2O_4$ | Gefunden |
|---|---|
| 48,98 % C | 48,7 % C |
| 4,08 % H | 4,4 % H |

0,2124 gr. Substanz lieferten

24,5 Ccm N bei 11° C und 712 mm Barometerstand

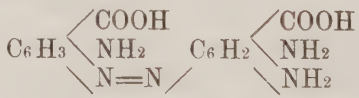
| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 14,28 % N | 14,45 % N |

Die Ueberführung der Diamidoterephtalsäure in eine Dioxyterephtalsäure, auf deren Darstellung die ganze Arbeit abzielte, ist trotz der verschiedensten Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, nicht gelungen. Metadiamidoterephtalsäure scheint sich gegen salpetrige Säure genau so zu verhalten wie Metaphenylendiamin, es entsteht damit ein Azokörper. Versetzte man die stark saure Lösung des salz- oder schwefelsauren Salzes der Diamidoterephtalsäure mit der für die Diazotirung berechneten Menge Natriumnitrit in wässerigen Lösung, so wurde in einem Falle ein voluminöser roter Niederschlag erhalten, in anderem Falle fiel nichts aus, und die Lösung war nur gelblich gefärbt. Nach mehreren Versuchen zeigte es sich, dass, wenn man zu nur kleinen Mengen Diamidoterephtalsäure in stark saurer Lösung Natriumnitrit rasch und im Ueberschusse zugab, sich kein Niederschlag bildete, während er sonst immer auftrat. Es wurde bei diesen Versuchen immer Diamidotereph-

talsäure aus einer Ausbeute verwandt, so dass nur aus der ungleichen Reinheit der verwandten Mengen sich diese verschiedenen Reaktionen nicht erklären lassen, noch kann die Bildung des roten Niederschlages einem Ueberschusse an Natriumnitrit zur Last gelegt werden, da er gerade bei Vorhandensein desselben nicht entstand. Die gelb gefärbte Lösung wurde nun mit Wasser stark verdünnt und gekocht, nach dem Erkalten mit Äther extrahirt, der Rückstand aus der ätherischen Lösung aus heissem Wasser umkrystallisirt, woraus er sich bei raschem Erkalten in weissen Flocken abschied. Bei der Vorprüfung auf einen Gehalt an Stickstoff erwies sich die Substanz als stickstoffhaltig. Somit waren die Versuche zur Darstellung der Dioxyterephtalsäure erfolglos geblieben.

Es sei hier noch kurz des roten Niederschlages gedacht, der für gewöhnlich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Diamidoterephtalsäure entstund.

Zuerst hat Voit[1]) das Auftreten eines solchen beobachtet, als er Metadiamidobenzoesäure in Dioxybenzoesäure überführen wollte. Später hat dies Griess[2]) bestätigt. Der von ihm erhaltene braunrote Niederschlag zeigte den Charakter einer Säure, er löste sich in alkalischen Flüssigkeiten und wurde daraus durch Säuren wieder ausgefällt. Nach Griess[3]) soll ihm folgende Formel zukommen:



wenngleich er keine Analyse dafür angibt.

Ich habe die Reaktion auch mit der Diamidotoluylsäure angestellt und hier ebenfalls einen roten Niederschlag erhalten. Derselbe ist in kaltem Wasser unlöslich, mässig löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit violetter Farbe, die auf Wasser-

[1]) Ann. 99, 100. [2]) Ann. 154, 333. [3]) Ber. 17, 606.

zusatz wieder in das ursprüngliche Rot übergeht. Er bildet mit Basen Salze, die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, das Natronsalz färbt Seide gelbrot. In gut ausgebildeten Krystallen konnte der Körper nicht erhalten werden. Es ist wohl anzunehmen, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamidotoluylsäure und Diamidoterephtalsäure ähnlich wie bei der Einwirkung auf Metaphenylendiamin mehrere Körper entstehen und die der Griess'schen homologe Formel nur für einen derselben Geltung hat.

Zur Darstellung der Dioxyterephtalsäure wurde nun eine Methode verfolgt, die Knecht[1]) für die Darstellung des Kresoreins angewendet hat, die der partiellen Reduktion eines Dinitrokörpers zu einer Nitroamidoverbindung, Ersetzung der Amid- durch die Hydroxylgruppe, Reduzirung der 2. Nitrogruppe und wiederum Austausch von $NH_2$ gegen OH. Es wurde diese Methode zuerst bei der Dinitroterephtalsäure angewandt, da aber die Nitroamidoterephtalsäure nicht sehr beständig ist, so wurde dieser Weg für die Dinitrotoluylsäure weiter verfolgt, in der Absicht, die zu erwartende Dioxytoluylsäure durch Oxydation in die Dioxyterephtalsäure überzuführen.

### Nitroamidoparatoluylsäure

$$C_6H_2\begin{cases}CH_3 & (1)\\ NO_2 & (2)\\ NH_2 & (6)\\ COOH & (4)\end{cases}$$

Zur Darstellung derselben werden 20 gr Dinitrotoluylsäure in ca 60 gr. Alkohol gelöst und der Lösung 10 gr. Ammoniak zugegeben. In die auf dem Wasserbade mässig erwärmte gelbe Lösung wird ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei sie sich allmählich dunkelrot färbt. Nach etwa 10 Minuten ist die Reduktion beendet. Wenn man eine Probe

[1]) Ber. 15, 298.

der Lösung zur Trockne verdampft, den Rückstand mit warmer mässig verdünnter Salzsäure auszieht, so muss bis auf etwas Schwefel alles in Lösung gehen, sonst ist noch unveränderte Dinitrotoluylsäure vorhanden. Bei der geringen Menge von Ammoniak und dem kurzen Einleiten von Schwefelwasserstoff ist nicht zu befürchten, dass daneben Diamidotoluylsäure entstehe, welche übrigens wegen ihrer Unlöslichkeit in Äther leicht von der Nitroamidotoluylsäure getrennt werden kann. Man verdampft zur Trockne und zieht den Rückstand öfters mit warmer, mässig verdünnter Salzsäure aus.

Man muss dazu warme, verdünnte Salzsäure verwenden, da die Nitroamidotoluylsäure in kalter nur mässig löslich ist. Es bringt dies aber den Übelstand mit sich, dass, wenn noch unverändert gebliebene Dinitrotoluylsäure vorhanden war, ein kleiner Teil derselben dadurch gelöst wird. Es ist deshalb ratsam nach der Ausfällung mit Ammoniak die Säure noch einmal mit warmer Salzsäure aufzunehmen und von neuem mit Ammoniak zu fällen. Durch Neutralisation bis zur schwach sauren Reaktion wird die Nitroamidotoluylsäure als voluminöser gelber Niederschlag erhalten. Bei stark verdünnten Lösungen bleibt ein Teil der Säure in Lösung, woraus sie mit Äther extrahirt werden kann. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man sie in reinem Zustande. Sie krystallisirt bei langsamem Erkalten verdünnter, wässeriger Lösungen in gelben Nadeln, die bei 185—186° schmelzen. In kaltem Wasser ist sie mässig löslich, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in heissem Benzol. Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind in kaltem Wasser mässig löslich, leicht löslich in heissem Wasser. Die wässerige Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid einen hellgelben, mit essigsaurem Blei einen gelblich weissen Niederschlag, der in warmem Wasser leicht löslich ist, essigsaures Kupfer gibt damit einen hellgrünen Niederschlag, Barytwasser keine Fällung.

0,2155 gr bei 110° getrockneter Substanz lieferten

0,3828 $CO_2$ 0,0833 $H_2O$

| Berechnet für $C_8 H_8 N_2 O_4$ | Gefunden |
|---|---|
| 48,98 % C | 48,67 % C |
| 4,08 % H | 4,58 % H |

0,2079 gr Substanz lieferten 25,5 Ccm N bei 8° C und 714 mm

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 14,28 % N | 13,91 % N |

### Acetylverbindung der Nitramidotoluylsäure

$$C_6 H_2 \begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \\ NH\,CO\,CH_3 \\ COOH \end{cases}$$

Bei mässigem Erwärmen der Nitroamidotoluylsäure mit Essigsäureanhydrid löst sich dieselbe mit gelblicher Farbe leicht auf. Bei weiterem Erhitzen setzt sich bald am Boden des Kölbchens die Acetylverbindung als weisser Niederschlag ab. Nach Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Alkohol wurde dieselbe aus Eisessig umkrystallisirt. Aus mässig concentrirten Lösungen krystallisirt sie daraus nach einiger Zeit in sternförmig gruppirten Nadeln von weisser Farbe, die bei 235—236° schmelzen.

Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig. In Äther ist sie unlöslich.

0,1963 gr bei 120° getrockneter Substanz lieferten
20,5 Ccm N bei 10° C und 711 mm Barometerstand

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 11,77 % N | 11,68 % N |

### Nitrooxytoluylsäure

$$C_6 H_2 \begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \\ OH \\ COOH \end{cases}$$

Nitroamidotoluylsäure wurde unter Erwärmen in verdünnter

Schwefelsäure gelöst. Für 1 gr Substanz wurden 10 gr concentrirte Schwefelsäure genommen, die mit dem zehnfachen Gewichte Wasser verdünnt wurden. Zu der mit Eis und Kochsalz gekühlten Lösung wurde die berechnete Menge Natriumnitrit in nicht zu verdünnter Lösung langsam zugegeben. Die anfänglich rote Farbe der Lösung ging bald in Hellgelb über. Nach beendigter Diazotirung wurde noch einige Zeit in der Kälte stehen gelassen, die Lösung abfiltrirt und zum Kochen erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung beendet, was nach 1—2 Stunden der Fall war. Schon während des Kochens schied sich ein Teil der gebildeten Säure am Boden des Kolbens ab, der Rest beim Abkühlen. Die Ausbeute betrug etwa 60% der berechneten Menge. Nach dem Abfiltriren wurde die Säure aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Bei raschem Erkalten erhält man sie daraus in gelblich weissen Blättchen, die bei 303° schmelzen. In kaltem Wasser ist die Säure wenig löslich, etwas besser in heissem Wasser, in Alkohol und Äther leicht löslich, schwer in Benzol. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid einen feinpulverigen Niederschlag; mit essigsaurem Kupfer und essigsaurem Blei entstehen keine Niederschläge.

0,3082 gr bei 110° getrockneter Substanz lieferten
0,5467 gr $CO_2$ 0,0875 gr $H_2O$

| Berechnet für $C_8 H_7 NO_5$ | Gefunden |
|---|---|
| 48,73 % C | 48,38 % C |
| 3,55 % H | 3,15 % H |

0,1853 gr bei 110° getrockneter Substanz lieferten
12,5 Ccm N bei 10° C und 114 mm Barometerstand

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 7,11 % N | 7,58 % N |

Die Reduktion der Nitrooxytoluylsäure wurde mit Zinn und Salzsäure vorgenommen, unter mässigem Erwärmen auf dem Wasserbade bei Beginn und gegen das Ende der Reaktion. Das Zinndoppelsalz krystallisirte in der Kälte aus der Lösung in rötlichen Nadeln, dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Nach Ausfällen des Zinns in der Wärme mit Schwefelwasserstoff wurde das schwach gelblich gefärbte Filtrat im Schwefelwasserstrom bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, da es sich sonst, wenn das Eindampfen längere Zeit in Anspruch nimmt, braun färbt. Beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Salz der Amidooxytoluylsäure in hellen, seideglänzenden, büschelförmig angeordneten Nadeln aus, dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem. Dasselbe wurde aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt.

### Dioxytoluylsäure

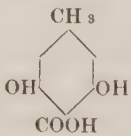
$$C_6H_2\begin{cases}CH_3\\OH\\OH\\COOH\end{cases}$$

Das salzsaure Salz der Amidooxytoluylsäure wurde in verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) in der Wärme gelöst und etwas eingedampft, um die Hauptmenge der Salzsäure zu verdrängen. Nach dem Erkalten der Lösung wurde sie stark mit Eis und Kochsalz gekühlt, wobei ein Teil des Salzes auskrystallisirt. Man verteilt dasselbe möglichst gut in der Flüssigkeit und setzt dann tropfenweise die berechnete Menge Natriumnitrit in mässig verdünnter Lösung zu, wobei alles in Lösung geht. Man lässt dann noch einige Stunden in der Kälte stehen, wobei schon allmählich geringe Stickstoffentwicklung eintritt. Alsdann erwärmt man nur sehr langsam auf dem Wasserbade und kocht dann noch einige Zeit. Trotz dieser Vorsichtsmassregeln liess es sich nicht vermeiden, dass schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade sich beträchtliche Mengen eines braunroten Harzes ausschieden. Die von diesem abfiltrirte Lösung wurde mehrmals mit Aether extrahirt, beim Verdunsten desselben verblieb die Säure in rötlich weissen Krusten. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Tierkohle erhält man sie bei raschem Erkalten der Lösung in Blättchen von nahezu rein weisser Farbe. Die

Säure ist leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol, ziemlich löslich in Aether, sehr schwer löslich in heissem Benzol, mit Wasserdämpfen ist sie schwer flüchtig. Eisenchlorid gibt mit der wässerigen Lösung keinen Niederschlag, essigsaures Kupfer einen hellgrünen Niederschlag. Die Ausbeute ist sehr unbefriedigend, sie beträgt etwa 10% der theoretischen Menge. In Folge dessen musste auch von der Oxydation zu einer Dioxyterephtalsäure Abstand genommen werden. In der Hoffnung, eine günstige Ausbeute doch erzielen zu können, wurde die Reaction noch 2 mal wiederholt, obwohl das Material aus dem Paratoluidin nur mit ziemlichem Zeitaufwande beschafft werden kann. Die Ausbeute gestaltete sich jedoch nicht besser; es scheint, dass dieselbe bei der Umwandlung von Metaamidooxykörpern zu Dioxykörpern überhaupt eine ungünstige ist, so hat z. B. Knecht[1]) bei der Darstellung des Kresorcins nur 10% Ausbeute erhalten.

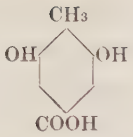
Von Dioxytoluylsäuren sind bisher 6 bezüglich 5 bekannt geworden, da von jenen zwei identisch sein dürften. Kresorcincarbonsäure, Schmelzpunkt 208, aus Kresorcin durch Erhitzen mit primärem Ammoniumcarbonat und Wasser, Paraorsellinsäure aus Orcin; Kresorsellinsäure aus Disulfoorthotoluylsäure, Schmelzpunkt 245°; Homooxysalicylsäure aus Toluhydrochinon, Schmelzpunkt 206—210°; Orsellinsäure Schmelzpunkt 176°; Dioxyparatoluylsäure Schmelzpunkt 176° aus Disulfoparatoluylsäure.

Von der Paratoluylsäure leitet sich nur die letzte ab und die Orsellinsäure, die wahrscheinlich mit einander identisch sind. Von der Orsellinsäure nimmt man gewöhnlich folgende Constitution an:




während der neu dargestellten

[1]) Ber. 15, 298.

diese zukommt: 


Bei der schlechten Ausbeute konnten leider nähere vergleichende Untersuchungen nicht angestellt werden.

0,1457 gr bei 110° getrockneter Substanz lieferten

| | |
|---|---|
| 0,3033 gr $CO_2$ | 0,0565 $H_2O$ |
| Berechnet für $C_8H_8O_4$ | Gefunden |
| 57,14 % C | 56,77% C |
| 4,76 % H | 4,31% H |

Nachdem es nach den zwei oben beschriebenen Methoden nicht gelungen war, zu der gewünschten Metadioxyterephtalsäure zu gelangen, wurde noch ein dritter Versuch unternommen, aus dem entsprechenden Metadioxyparaxylol durch Oxydation nach der Methode der Hr. Hr. Heymann und Königs die Dioxyterephtalsäure darzustellen. Paraxylorcin ist zuerst von Kostanecki[1]) dargestellt worden, es ist identisch mit dem von Stenhouse und Groves aus einigen Flechtenarten gewonnenen β Orcin. Der Weg der Darstellung desselben ist im wesentlichen derselbe, den ich bei der partiellen Reduktion der Dinitrotoluylsäure eingeschagen habe. Der Ausgangspunkt für die Darstellung des Paraxylorcins bildete das Paraxylol. Aus diesem hat zuerst Fittig[2]) durch Einwirkung von Salpetersäure ein Mono- und Dinitroprodukt gewonnen. Später hat Nölting[3]) durch Erwärmen des Xylols mit Salpeterschwefelsäure Dinitroxylol erhalten und für die von ihm gefundenen 2 Isomeren die Constitution bestimmt. Erst Lellmann[4]) gelang es, auch das dritte Isomere, das in geringer Menge entsteht, aufzufinden, und Kostanecki hat das ihm entsprechende Paranitroparaxylidin dargestellt.

Derselbe hat Dinitroxylol nach den Methoden von Nölting und Lellmann dargestellt und in beiden Fällen alle

[1]) Ber. 19, 2318. [2]) Ann. 147, 22. [3]) Ber. 19, 144. [4]) Ann. 228,650.

3 Isomere beobachtet, ohne sich jedoch darüber zu äussern, ob der eine oder andere Weg zweckmässiger für die Darstellung des Metadinitroxylols sei. Ich habe deshalb nach beiden Methoden dasselbe dargestellt, in der Hoffnung, dass sich vielleicht bei einer eine grössere Ausbeute an Metadinitroxylol erzielen lasse. Man gibt nach der Methode Nölting's 20 gr Xylol tropfenweise zu Salpeterschwefelsäure. Am Beginn der Reaktion ist weder eine Erwärmung noch Auftreten roter Dämpfe zu beobachten und man kann ohne Schaden Xylol mässig rasch zufliessen lassen. Erst später tritt Selbsterwärmung ein unter Entwicklung roter Dämpfe. Von da ab muss man die Zugabe des Xylols verlangsamen und gegen Ende der Reaktion dasselbe nur in Pausen zutropfen lassen, da sonst eine ungemein heftige Gasentwicklung stattfindet. Man erwärmt dann nach Nölting 24 Stunden auf dem Wasserbade; ich glaube nicht, dass diese lange Zeit nötig ist, indem schon nach etwa 6 stündigem Erhitzen das auf der Oberfläche schwimmende Oel beim Abkühlen zu einem Kuchen erstarrte.

Die Ausbeute an rohem Dinitroxylol ist befriedigend, sie beträgt ca. 70% der theoretischen Menge. Weniger gut ist sie nach der Methode Lellmann's. Hier schied sich nach 3 tägigem Stehen erst die Hälfte des Oels in Krystallen aus, nach Absaugen wurde dasselbe mit neuer Menge rauchender Salpetersäure erwärmt, worauf nach einigen Tagen eine weitere Portion Dinitroxylol auskrystallisirte. Das noch übrige Oel wurde in Wasser gegossen, wodurch ein weiterer Teil nach mehreren Stunden erstarrte, ein nicht unbedeutender Rest wurde auch nach tagelangem Stehen nicht fest. Es ist somit die Methode Nölting's vorzuziehen, da auch eine erhöhte Bildung von Metadinitroxylol nach der anderen Methode nicht beobachtet werden konnte.

Die Trennung der 3 Isomeren ist sehr langwierig und mit Substanzverlust verbunden, eine glatte Methode existirt bis jetzt nicht. Kostanecki hat die Trennung darauf ge-

gründet, dass sich die Isomeren gegen Schwefelammonium verschieden verhalten. Durch einmaliges Umkrystalliren aus heissem Alkohol wird das am leichtesten lösliche Orthoprodukt zum grössten Teile entfernt, in die alkoholische Lösung der 3 Dinitroxylole wird nun unter mässigem Erwärmen Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch zuerst das Paradinitroxylol reduzirt wird. Das Orthoprodukt wird dadurch, wie es scheint, überhaupt nicht angegriffen, da schon Fittig vergeblich auf diese Weise das betreffende Nitramin darzustellen versuchte. Nach Abdampfen der alkoholischen Lösung wird das Paradinitroxylol mit verdünnter Salzsäure entzogen und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Nach meiner Beobachtung erhält man dadurch nicht sofort ein reines Metaprodukt entgegen den Angaben Kostanecki's, sondern ein Gemenge von Ortho- und überwiegendem Metaprodukt, das jedoch in gutausgebildeten Nadeln krystallisirt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man das reine Metadinitroxylol. Dasselbe wurde nun ebenfalls zu Nitroamidoxylol reduzirt. Nach dem Verdampfen zur Trockne nimmt man dasselbe mit verdünnter Salzsäure in der Wärme auf. Man muss den Rückstand wiederholt mit warmer Salzsäure ausziehen, da die Löslichkeit des Nitroxylidins in Salzsäure nur eine mässige ist. Aus der Lösung wird dasselbe durch Ammoniak als hellgelber, voluminöser, flockiger Niederschlag gefällt, der nach kurzem Stehen unter Uebergang seiner gelben Farbe in eine rötlichgelbe krystallinisch wird. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man reines Nitroxylidin in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 96°. Die Ausbeute ist wenig befriedigend; die doppelte Reduktion mit Schwefelwasserstoff, Extraction mit Salzsäure und Fällung mit Ammoniak ist mit Substanzverlust verbunden, dazu kommt noch, dass man den Zeitpunkt nicht bestimmen kann, da die Reduktion des Paradinitroxylols vollendet ist, die des Metaprodukts noch

[1]) Ber. 15, 2304.

nicht begonnen hat. — Die ungünstige Ausbeute an Metanitroxylidin war bestimmend, die Arbeit nicht bis zur Darstellung des Xylorcins fortzuführen. Da noch bei der Umwandlung von Amidooxyxylol in Xylorcin nicht unbedeutende Verharzung zu gewärtigen war, da ferner nur bei grösserer Menge an Xylorcin dasselbe in Dioxyterephtalsäure nach der Methode der Hr. Hr. Heymann und Koenigs, die ca. 33% Ausbeute gestattet, mit Erfolg übergeführt werden kann, so wäre zur Fortsetzung der Arbeit in dieser Richtung eine bessere Ausbeute an Nitroxylidin erforderlich gewesen, als dazu zu Gebote stand.

### Nitroxylenol

$$C_6H_2 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ NO_2 & (2) \\ OH & (6) \\ CH_3 & (4) \end{cases}$$

Nitroxylidin wurde in der Wärme in verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach dem Erkalten der mit Eis und Kochsalz gekühlten Lösung die berechnete Menge Natriumnitrit langsam zugegeben, wobei die rötliche Farbe derselben alsbald in Hellgelb übergeht. Man muss stark kühlen, da die Stickstoffentwicklung schon bei niedriger Temperatur beginnt. Man lässt noch einige Zeit in der Kälte stehen und steigert dann die Temperatur ganz allmählich bis zum Sieden, worin man die Flüssigkeit bis zum Ende der Stickstoffentwicklung erhält. Harzbildung findet nur in ganz geringem Grade statt. Man filtrirt am besten die noch heisse Lösung ab, beim Erkalten krystallisirt daraus das Nitroxylenol in weissgelben Blättchen. Durch Aether kann der Lösung nur noch eine kleine Menge an Nitroxylenol entzogen werden.

Nach Kostanecki[1]) krystallisirt dasselbe in ledergelben Blättchen vom Schmelzpunkt 91°, das von mir erhaltene war ganz hellgelb, nahezu weiss, und schmolz bei 89°. Olivieri[2]) gibt für sein γ Nitroparaxylenol auch den Schmelzpunkt 89° an,

[1]) Ber. 19, 2320. [2]) Ber. 15, 1577.

dasselbe ist nach Kostanecki identisch mit jenem. Olivieri hat dasselbe aus Xylenolsulfosäure durch Zufügen der berechneten Menge Salpetersäure erhalten, während Kostanecki dadurch ein Dinitroxylenol erhielt. Sollte wirklich der Prozess in der ersten Weise verlaufen, und das erhaltene Nitroxylenol identisch sein mit dem Metanitroxylenol, so wäre damit ein bequemer Weg zur Darstellung des Xylorcins vorgezeichnet. Nach Jacobsen[1]) entsteht jene eben erwähnte Xylenolsulfosäure bei Sulfurirung des Xylenols nur allein.

In derselben müsste dann die Sulfogruppe zu OH in der Metastellung stehen, (da die Nitrogruppe jedenfalls ihren Platz einnimmt,) was sich durch Ueberführung in ein Dioxyxylol und Vergleichung desselben mit dem bekannten Xylorcin wohl leicht nachweisen liesse.

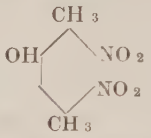
### Dinitroxylenol

$$C_6H_1\begin{cases}CH_3\\NO_2\\NO_2\\OH\\CH_3\end{cases}$$

Die Nitrirung des Nitroxylenols wurde auf verschiedene Weise versucht, mit einem Gemenge von Salpeter- und Schwefelsäure, mit Salpeter und Schwefelsäure nach der Gerland'schen Methode; in beiden Fällen wurde durch Wasser nur sehr wenig Substanz ausgefällt, der grösste Teil blieb in Lösung. Am einfachsten und raschesten geschieht die Nitrirung mit rauchender Salpetersäure in der Kälte, wobei mässige Entwicklung roter Dämpfe eintritt. Beim Verdünnen mit Wasser wird der grösste Teil des Dinitroxylenols ausgefällt, nach dem Abfiltriren krystallisirt nach einiger Zeit noch ein kleinerer Teil aus der salpetersauren Lösung in feinen Nadeln. Aus Alkohol umkrystallisirt schmelzen dieselben bei 121°. Dieses durch Nitrirung aus Nitroxylenol erhaltene Dinitroxylenol ist mit dem schon oben erwähnten von Kostanecki aus Xylenol-

[1]) Ber. XI 27.

sulfosäure dargestellten identisch. Dasselbe zeigt ebenfalls den Schmelzpunkt 121°. Es ist wohl anzunehmen, dass die beiden Nitrogruppen sich in der Ortostellung befinden, wonach dem Dinitroxylenol folgende Constitution zukäme:

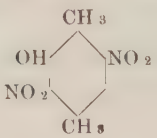



Dasselbe ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Petroläther. Es färbt Seide und Wolle sehr schön gelb.

Es lag nahe, zu versuchen, in das Dinitroxylenol eine neue Nitrogruppe einzuführen und so ein 6 fach substituirtes Benzol darzustellen. Dinitroxlyenol wurde in ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure eingetragen, in der Kälte und bei geringer Wärme löste es sich noch nicht auf, erst beim Erhitzen, auf Wasserzusatz fiel jedoch nichts aus, und auch mit Aether liess sich nichts extrahiren, die Substanz ist wahrscheinlich vollständig verbrannt worden.

Nun wurde das Nitroxylenol mit rauchender Salpetersäure erwärmt.

Es tritt dabei auch bei Anwendung geringer Mengen eine sehr heftige Reaktion ein. Man muss sich hüten, zu stark zu erwärmen, da sonst unter gewaltiger Gasentwicklung Zersetzung eintritt. Bei der Nitrirung wurde indess immer die Bildung von Oxalsäure beobachtet. Bei nicht zu geringen Mengen fällt auf Wasserzusatz die Hauptmasse des Nitroprodukts aus, ist dies nicht der Fall, so verdünnt man mit Wasser, verdampft auf dem Wasserbade den grössten Teil der Säure und fällt dann mit etwas Wasser aus. Das Produkt hat sich jedoch nicht als Trinitroxylenol, sondern nach der Analyse als Dinitroxylenol herausgestellt. Es liegt hier also das zweite Isomere desselben vor:



Es schmilzt bei 160°. Aus heissem Wasser krystallisirt es in weissgelben Nadeln, es ist leicht löslich in Aether, warmem Alkohol, schwerer in Aether.

Die wässerige Lösung ist tiefgelb gefärbt. Ihr Färbevermögen ist sehr bedeutend, auch in ganz verdünnten Lösungen färbt sie Seide und Wolle schön gelb.

0,1368 gr Substanz lieferten:

| | |
|---|---|
| 0,2260 $CO_2$ | 0,0437 $H_2O$ |
| Berechnet für $C_8 H_8 N_2 O_5$ | Gefunden |
| 45,28 % C | 45,05 % C |
| 3,77 % H | 3,5 % H |

0,1532 gr Substanz lieferten:

18,5 Ccm N bei 10° C und 715 mm Barometerstand

| | |
|---|---|
| Berechnet | Gefunden |
| 13,19 % N | 13,6 % N |